1737

SONDERABDRUCK.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXXIII. HEFT 5.

143. P. Ehrlich und A. Bertheim:
Reduktionsprodukte der Arsanilsäure und ihrer Derivate.
Erste Mitteilung: Über *p*-Aminophenyl-arsenoxyd.

SLEEPING SICKNESS BUREAU
LIBRARY.
SLEEPING SICKNESS BUREAU
RECEIVED
APR 1910

BERLIN 1910.

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. welMOmec
Coll. pam
No. QV 294
1910
E 33r

143. P. Ehrlich und A. Bertheim: Reduktionsprodukte der Arsanilsäure und ihrer Derivate[1]). Erste Mitteilung: Über *p*-Aminophenyl-arsenoxyd.

(Eingegangen am 14. März 1910.)

Die am Arsen reduzierten Derivate der Arsanilsäure besitzen, wie der eine[2]) von uns mehrfach ausführlich dargelegt hat, eine außerordentliche praktische und theoretische Bedeutung für die Biologie und die Chemotherapie insbesondere. Die Erkenntnis dieser Tatsache hat dazu geführt, eine große Anzahl derartiger Reduktionsprodukte darzustellen; diese entsprechen den von Michaelis erhaltenen Grundformen

$C_6H_5.AsO$ und $C_6H_5.As:As.C_6H_5$
Phenylarsenoxyd Arsenobenzol,

als deren Substitutionsprodukte sie erscheinen. Durch den Eintritt der NH_2- bezw. NR_1R_2-Gruppe ins Molekül ist jedoch die Reaktionsfähigkeit und die Empfindlichkeit dieser Körper

---

[1]) Vgl. D. R.-P. 206057 der Farbwerke Höchst vom 9. April 1907.

[2]) P. Ehrlich: Verhandlungen der Deutschen Dermatolog. Gesellschaft, X. Kongreß, S. 59 u. ff. — Diese Berichte **42**, 11 u. ff. [1909]. — Münchner medizin. Wochenschrift **1909**, Nr. 5. — Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene **1909**, XIII, Beiheft 6, S. 94 u. ff. — Ferner W. Roehl: Berliner klin. Wochenschr. **1909**, Nr. 11. — Ztschr für Immunitätsforschung und experimentelle Therapie, Bd. **1**, Heft 5, S. 633 [1909] und Bd. **2**, Heft 4, S. 496 [1909].

derart gesteigert, daß ihre Reindarstellung vielfach äußerst schwierig ist. Wir mußten daher größtenteils neue Methoden ausarbeiten um die Arsengruppe reduzieren zu können, ohne gleichzeitig tiefgreifende Veränderungen des ganzen Moleküls hervorzurufen. Wir werden auf diesen Gegenstand noch ausführlich zurückkommen und beschränken uns hier zunächst auf das erste Reduktionsprodukt der Arsanilsäure, das *p*-Aminophenyl-arsenoxyd.

Arsenoxydverbindungen sind bisher nur ganz vereinzelt durch Reduktion der entsprechenden Arsinsäuren dargestellt worden: so erhielt La Coste[1]) aus Benzarsinsäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Benzarsenjodür und daraus Benzarsenige Säure, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid benzarsenchlorür. Auger[2]) reduzierte Methylarsinsäure mittels Jodwasserstoff und stellte aus Kakodylsäure mit Phosphortrichlorid oder mit Natriumhypophosphit und Salzsäure Kakodylchlorid dar. Im allgemeinen aber sind die Arylarsenoxydverbindungen von Michaelis[3]) synthetisch erhalten worden, indem sie nämlich beim Aufbau der Arsinsäuren aus Quecksilber- oder Halogenaryl und Arsentrichlorid in Form der Chlorüre $C_6H_5AsCl_2$ als Zwischenprodukte auftreten. Da nun bei der Darstellung der Aminoarylarsinsäuren durch Arsenierung der entsprechenden Amine direkt die Arsinsäuren selbst entstehen, so waren wir in unserem Falle einzig auf die Reduktion derselben angewiesen.

Folgende Methoden führten z. B. zum Ziel:

1. Reduktion mit Schwefligsäure (und Jodwasserstoff als Katalysator).

2. Reduktion mit Phenylhydrazin.

3. Einwirkung von Phosphortrichlorid, wobei ein indifferentes Verdünnungsmittel wie Essigester, Äther angewendet werden muß. Im besonderen Falle der Arsanilsäure ist diese Methode weniger gut, da sowohl das Ausgangsmaterial, wie auch das Endprodukt in Essigester oder Äther kaum löslich ist und die Reaktion infolgedessen unvollständig bleibt. In anderen Fällen wird sie mit Vorteil angewandt, besonders auch dann, wenn die darzustellende Arsenoxydverbindung in Wasser sehr leicht löslich oder zersetzlich ist.

ad. 1. Schweflige Säure allein wirkt nur langsam reduzierend auf Arsanilsäure; ist aber eine kleine Menge Jodwasserstoffsäure zu-

[1]) Ann. d. Chem. **208**, 13—17 [1881]. [2]) Compt. rend. **142**, 1151—1153.
[3]) Ann. d. Chem. **320**, 272—274 [1901].

gegen, so verläuft die Reaktion sehr glatt. Die Arsinsäuren scheiden nämlich (wie ja auch die Arsensäure) mit Jodwasserstoff Jod ab:

$$NH_2.C_6H_4.AsO(OH)_2 + 2HJ = NH_2.C_6H_4.AsO + 2H_2O + J_2.$$

Diese Reaktion ist jedoch umkehrbar und bleibt, indem *p*-Aminophenylarsenoxyd durch Jod wieder zur Arsinsäure oxydiert wird, höchst unvollständig. Entfernt man nun aber das freigemachte Jod mittels Schwefligsäure, wobei ja Jodwasserstoff zurückgebildet wird, so kann die Reduktion wieder fortschreiten, und es leuchtet ein, daß man bei fortgesetztem Einleiten von schwefliger Säure mit einer kleinen Menge Jodwasserstoff große Mengen Arsanilsäure zum *p*-Aminophenylarsenoxyd reduzieren kann. Das Verfahren gestaltet sich folgendermaßen:

Man löst 69.5 g Arsanilsäure in 1150 ccm Wasser und 160 ccm 2-*n*. Natronlauge und fügt 16 g Jodkalium und 416 ccm verdünnte Schwefelsäure [1 Vol. Schwefelsäure:5 Vol. Wasser] zu. Nun wird in mäßigem Strome (es mögen etwa 200 Blasen pro Minute die Waschflasche passieren) Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Nach 6 Stunden unterbricht man die Operation und läßt nun, ohne auf einen etwa vorhandenen Niederschlag Rücksicht zu nehmen, unter kräftigem Rühren mit der Turbine und Kühlung mit Kältemischung zur Flüssigkeit konzentriertes Ammoniak tropfen; die Temperatur ist dabei unterhalb + 10° zu halten.

Bei der Annäherung an den Neutralitätspunkt beginnt die Abscheidung des Reaktionsprodukts; man setzt aber so lange Ammoniak zu, bis die Masse stark alkalisch reagiert (ca. 230—250 ccm konzentriertes Ammoniak). Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, die Mutterlauge gesondert aufgefangen, der Niederschlag mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und auf Tonplatten im Exsiccator getrocknet[1]). Ausbeute etwa 50 g = ca. 71 % der Theorie.

Bei wiederholter Darstellung ersetzt man in obiger Vorschrift das Wasser ganz oder teilweise durch die (mit Schwefelsäure neutralisierte) Mutterlauge; der Jodkaliumzusatz kann dann auf die Hälfte reduziert werden, und die Ausbeute ist noch besser (gegen 80 %).

Um die Substanz völlig rein zu erhalten, löst man 27 g Rohprodukt in 220 ccm Wasser und 180 ccm 2-*n*. Natronlauge, schüttelt mit Äther durch, filtriert die wäßrige Schicht sorgfältig und versetzt sie mit 108 ccm 5-*n*. Chlorammoniumlösung: es entsteht eine starke weiße Trübung, die sich beim Stehen in prachtvolle, glasglänzende Prismen

[1]) Man hüte sich vor den Stäubchen der trocknen Substanz, da sie die Schleimhäute äußerst heftig reizen!

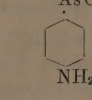
verwandelt. Diese werden abgesaugt, ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 19—23 g.

ad 2. Reduktion mit Phenylhydrazin.
(Bearbeitet von E. Schmitz.)

Man löst durch Erhitzen am Rückflußkühler 21.7 g Arsanilsäure (0.1 Mol.) in 115 ccm Methylalkohol und fügt 21.6 g Phenylhydrazin (0.2 Mol.) zur heißen Lösung. Alsbald setzt eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein, und Benzol-Geruch macht sich bemerkbar. Wenn die Reaktion nachläßt, kocht man noch eine Stunde unter Rückfluß und destilliert darauf aus dem siedenden Wasserbad, solange noch etwas übergeht. Der ölige Rückstand wird mit 170 ccm Wasser und 120 ccm 2-*n*. Natronlauge aufgenommen und zweimal mit Äther unter gutem Schütteln extrahiert. Nun wird die meist schwach gefärbte, wäßrige Schicht abgelassen, filtriert und mit 72 ccm 5-*n*. Chlorammoniumlösung versetzt; beim Umschütteln oder Reiben der Gefäßwand krystallisiert das *p*-Aminophenylarsenoxyd aus und wird nach kurzem Stehen abgesaugt und wie oben behandelt. Einer weiteren Reinigung bedarf es nicht. Ausbeute 9.5 g = 43.4 % der Theorie.

ad 3. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Arsanilsäure.

4.3 g Arsanilsäure werden in einem geräumigen Kolben in 25 ccm Essigester (über Chlorcalcium getrocknet) suspendiert und 3.4 ccm Phosphortrichlorid zugefügt. Alsbald tritt lebhafte Reaktion ein, ohne daß die Substanz in Lösung geht; dabei macht sich deutlich der Geruch des Phosphoroxychlorids bemerkbar. Nach zweistündigem Stehen versetzt man mit 250 ccm absolutem Äther, läßt nochmals ca. 3 Stunden stehen, filtriert dann ab, wäscht mit trocknem Äther sehr gut nach und trocknet im Exsiccator. Der Körper ist nicht einheitlich aus den bereits oben angeführten Gründen, sondern ein in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemisch aus unveränderter Arsanilsäure und dem Reaktionsprodukt, dem salzsauren *p*-Aminophenylarsenchlorid,



nebst kleinen Verunreinigungen. Doch kann man daraus reines *p*-Aminophenylarsenoxyd gewinnen. Zu diesem Ende löst man in 120 ccm $^n/_1$-Natronlauge, saugt vom Ungelösten ab und versetzt mit 6.5 g Chlorammonium (in wenig Wasser gelöst). Das auskrystallisierende *p*-Aminophenylarsenoxyd wird wie unter 2 weiter behandelt.

Die nach diesen Methoden dargestellte Substanz erweicht von 80° an, verflüssigt sich und schäumt bei 100° auf; sie besitzt die Zusammensetzung:

$$NH_2.C_6H_4.AsO, 2H_2O.$$

0.1699 g Sbst.: 0.2077 g CO_2, 0.0683 g H_2O. — 0.1460 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1982 g Sbst.: 0.1436 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_{10}O_3NAs$ (219). Ber. C 32.88, H 4.57, N 6.39, As 34.25.
Gef. » 33.35, » 4.50, » 6.64, » 34.98.

Durch Trocknen bei 15 mm Druck und 65°, wobei Aussehen und Krystallform erhalten bleiben, gelangt man zur wasserfreien Substanz. Langsam entweicht das Wasser übrigens schon im Exsiccator; es geht dies aus obiger Analyse, bei der C und As ein wenig zu hoch, H ein wenig zu niedrig gefunden ist, sowie aus der Wasser-Bestimmung selbst hervor:

0.9489 g Sbst.: 0.1463 g Gewichtsverlust.
$C_6H_6ONAs, 2H_2O$ (219). Ber. H_2O 16.44. Gef. H_2O 15.42.

Wasserfreies *p*-Aminophenylarsenoxyd, $NH_2.C_6H_4.AsO$, erweicht oberhalb 90°, schmilzt teilweise um 100°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und ist bei 185—186° klar und durchsichtig geschmolzen.

0.1205 g Sbst.: 0.1728 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.1050 g Sbst.: 7.7 ccm N (19.5°, 712 mm). — 0.2630 g Sbst.: 0.2220 g $Mg_2As_2O_7$.

C_6H_6ONAs (183). Ber. C 39.34, H 3.28, N 7.65, As 40.98.
Gef. » 39.11, » 3.71, » 8.02, » 40.75.

p-Aminophenylarsenoxyd besitzt, abweichend von der *p*-Aminophenylarsinsäure, nur ganz schwach saure Eigenschaften; es löst sich zwar in Natronlauge, nicht aber in Soda und Ammoniak (vergl. die Abscheidung bei der Darstellung). In kaltem Wasser löst es sich wenig, in heißem ziemlich reichlich mit neutraler Reaktion. Entsprechend der Abschwächung der sauren Natur tritt die basische Funktion stärker hervor; so löst sich *p*-Aminophenylarsenoxyd nicht nur, wie die Arsanilsäure, in wäßrigen Mineralsäuren, sondern auch in wäßriger Essigsäure. Es ist ferner äußerst löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin, weniger in Essigester, sehr wenig in Äther, unlöslich in Chloroform und Kohlenwasserstoffen.

p-Aminophenylarsenoxyd besitzt im Gegensatz zur Arsanilsäure reduzierende Eigenschaften. Es reduziert beim Kochen Fehlingsche Lösung, sowie Tollenssche Silberlösung (unter Spiegelbildung). Durch geeignete Oxydationsmittel läßt es sich in *p*-Aminophenylarsinsäure überführen, so z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung und durch Jod. Die Oxydation mit Jod verläuft in schwach

essigsaurer[1]) Lösung quantitativ mit scharfem Endpunkt und läßt sich daher zur schnellen Bestimmung von *p*-Aminophenylarsenoxyd verwerten.

0.1816 g Substanz wurden mit wenig Wasser und 5 ccm $^n/_1$-Salzsäure gelöst, darauf ca. 100 ccm Wasser und 5 g krystallisiertes Natriumacetat zugefügt und nun mit annähernd $^n/_{20}$-Jodlösung [ein Liter zeigte 1.869 g dreiwertiges As an] unter Stärkezusatz titriert. Verbraucht 34.1 ccm Jodlösung, woraus sich berechnet 35.09 % Arsen, während bei der Gewichtsanalyse 34.98 % Arsen gefunden worden waren und die Theorie 34.25 % Arsen erfordert (vergl. oben).

Das Verhalten des *p*-Aminophenylarsenoxyds gegen Reduktionsmittel wird später ausführlich behandelt werden.

Als primäres Amin läßt sich *p*-Aminophenylarsenoxyd normal diazotieren. Hr. Dr. L. Benda hatte die Liebenswürdigkeit, die Diazoverbindungen von Sulfanilsäure, Arsanilsäure und *p*-Aminophenylarsenoxyd mit R-Salz zu kuppeln und mit den erhaltenen drei Azofarbstoffen vergleichende Ausfärbungen anzustellen. Die ersten beiden Farbstoffe färbten gelb und waren unter einander in der Nuance kaum zu unterscheiden; der Farbstoff aus *p*-Aminophenylarsenoxyd gab dagegen eine deutlich rotstichige Ausfärbung. Auch im Kupplungsvermögen besteht ein Unterschied. Diazotierte Arsanilsäure kuppelt ausgezeichnet, besser als diazotierte Sulfanilsäure; die Diazoverbindung des Aminophenylarsenoxyds kuppelt ziemlich schlecht. — Mit β-Naphthochinon-sulfosäure tritt Aminophenylarsenoxyd (am besten in wäßrig-essigsaurer Lösung) zu einem schön roten Kondensationsprodukt zusammen, das, zum Unterschied von dem analogen Körper aus Arsanilsäure, in Soda kaum löslich ist.

Es sei hier auf die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des Aminophenyl-arsenoxyds hingewiesen, die sich biologisch und chemisch geltend macht[2]). Den Charakter des primären Amins und die damit zusammenhängenden Reaktionen teilt es ja mit der Arsanilsäure, aber zwei neue Eigenschaften treten hinzu, die die Beweglichkeit des Moleküls gewaltig erhöhen: einmal ist die Bindung zwischen Arsen und Kohlenstoff, die in der Arsanilsäure so fest erscheint, in der Oxydverbindung bedeutend gelockert, zweitens besitzt das Aminophenylarsenoxyd gewissermaßen einen ungesättigten Charakter

[1]) Mineralsäure ist auszuschließen wegen des oben geschilderten Verhaltens der Arsinsäuren gegen Jodwasserstoff; in bicarbonat-alkalischer Lösung wirkt Jod langsam auf Arsanilsäure ein, so daß die Titration keinen scharfen Endpunkt gibt.

[2]) Über die biologischen Eigenschaften (Toxizität und trypocide Funktion) wird in einem zweiten Aufsatz, über Diaminoarsenobenzol, berichtet werden.

und hat die Tendenz, wieder in Verbindungen mit fünfwertigem Arsen überzugehen. Für jede dieser beiden wichtigen Eigenschaften sei hier ein Beispiel angeführt.

1. Spaltung des *p*-Aminophenyl-arsenoxyds durch Salzsäure und Übergang in Triamino-triphenylarsin.

8.8 g *p*-Aminophenylarsenoxyd wurden mit 64 ccm Wasser und 10.4 ccm Salzsäure [D. 1.12] übergossen, die entstehende Lösung erhitzt und eine Minute im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit wurde nach 3-stündigem Stehen in der Kälte in 400 ccm eiskalte $^n/_1$-Natronlauge eingerührt; es schieden sich dabei schneeweiße Flocken ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Ausbeute 2.2 g; die alkalische Mutterlauge enthielt große Mengen von arseniger Säure, daneben Anilin (nachweisbar z. B. durch die Chlorkalk-Reaktion). Zur Analyse wurde die weiße Substanz aus Alkohol unter Wässerzusatz umkrystallisiert; sie bildete dann glänzende, viereckige Plättchen, die nach vorherigem Erweichen bei 173—174° schmolzen.

0.2001 g Sbst.: 0.4482 g CO_2, 0.0934 g H_2O. — 0.1093 g Sbst.: 11.9 ccm N (19.5°, 720 mm). — 0.2828 g Sbst.: 0.1258 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{18}H_{18}N_3As$ (351). Ber. C 61.54, H 5.13, N 11.97, As 21.37.
Gef. » 61.09, » 5.22, » 12.04, » 21.48.

Nach dieser Analyse war die erhaltene Substanz also ein Triamino-triphenylarsin, $(NH_2.C_6H_4)_3As$, und die Einwirkung von Salzsäure auf das *p*-Aminophenylarsenoxyd mußte, wenigstens zum Teil[1]), nach der Gleichung verlaufen sein:

$$3\,NH_2.C_6H_4.AsO = [NH_2.C_6H_4]_3As + As_2O_3.$$

Es offenbart sich hier also eine außerordentliche Beweglichkeit der AsO-Gruppe, wenn man die Geringfügigkeit des ausgeführten Angriffes, sowie die Tatsache in Betracht zieht, daß die AsO_3H_2-Gruppe der Arsanilsäure durch stundenlanges Kochen mit Salzsäure nicht abgespalten wird[2]).

Unser Triaminotriphenylarsin[3]) ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in wäßrigen Mineralsäuren, mit denen es krystallisierende

[1]) Die gleichzeitige Bildung von Anilin bei der Reaktion, sowie die hinter der theoretischen Menge (4.7 g) erheblich zurückbleibende Ausbeute an Triaminotriphenylarsin lehren, daß der Vorgang komplizierter ist.

[2]) Ehrlich und Bertheim, diese Berichte **40**, 3293 [1907].

[3]) Es sei noch bemerkt, daß die Bildung des Triaminotriphenylarsins nicht nur in salzsaurer Lösung erfolgt; sie wurde z. B. auch bei längerem Stehen einer weinsauren Lösung von Aminophenylarsenoxyd beobachtet.

Salze liefert, sowie auch in Essigsäure. Es löst sich ferner sehr leicht in Aceton und Pyridin, leicht in Essigester und Eisessig, ein wenig schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in Benzol, Chloroform, gar nicht in Ligroin. Aus wäßrig-salzsaurer Lösung durch Natronlauge gefällt, wird es von Äther leicht extrahiert. Nach seiner Bildungsweise aus *p*-Aminophenylarsenoxyd ist es wahrscheinlich die p_1,p_2,p_3-Verbindung. Mit dem von Philips[1]) erhaltenen Triaminotriphenylarsin dürfte es nicht identisch sein, denn letzteres ist nach Michaelis[2]) an der Luft veränderlich und nicht analysenrein zu erhalten.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir unser Produkt acetyliert.

2.2 g Triaminotriphenylarsin wurden mit 11 ccm Essigsäureanhydrid erhitzt und 1 Minute im Sieden erhalten; hierauf wurden 33 ccm Methylalkohol zugefügt, noch fünf Minuten unter Rückfluß gekocht und das Produkt nach dem Erhalten durch allmählichen, vorsichtigen Wasserzusatz abgeschieden; zur Analyse wurde aus Methylalkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 2.35 g, an umkrystallisierter Substanz 1.85 g.

Die Verbindung bildete kleine, weiße, aus Nädelchen bestehende Wärzchen; sie erweichte von ca. 170° an, schmolz innerhalb der nächsten Grade ziemlich vollständig, wurde dann beim weiteren Erhitzen wieder fest und schmolz nun bei 232—233°. Die Analyse ergab, daß drei Acetyle eingetreten waren und die Substanz ein Mol. Wasser enthielt, entsprechend der Formel $[C_2H_3O.NH.C_6H_4]_3As$, $1H_2O$.

0.1352 g Sbst.: 0.2901 g CO_2, 0.0661 g H_2O. — 0.1658 g Sbst.: 0.3540 g CO_2, 0.0799 g H_2O.— 0.1063 g Sbst.: 8.4 ccm N (19.5°, 712 mm). — 0.2932 g Sbst.: 0.0950 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{24}H_{26}O_4N_3As$ (495). Ber. C 58.18, H 5.25, N 8.49, As 15.15.
Gef. » 58.52, 58.23, » 5.47, 5.39, » 8.64, » 15.64.

Durch Trocknen bei 110° verlor die Substanz ihr Krystallwasser:

0.5482 g Sbst.: 0.0166 g Gew.-Verl.

$C_{24}H_{26}O_4N_3As$. Ber. H_2O 3.64. Gef. H_2O 3.03.

Die wasserfreie Substanz konnte auch direkt, durch Abänderung der Bedingungen bei der Acetylierung, gewonnen werden.

2.2 g Triaminotriphenylarsin wurden mit 11 ccm Essigsäureanhydrid wie oben behandelt. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte wurde die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, durch einmaliges Behandeln mit Eisessig und darauf folgendes Waschen mit trocknem Äther vom Acetanhydrid befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.45 g.

---

[1]) Diese Berichte **19**, 1034 [1886]. [2]) Ann. d. Chem. **321**, 183 [1902].

Derbe warzige Gebilde, die aus durchsichtigen Prismen bestehen; Schmp. 243° nach vorherigem Erweichen [1]). In Lösungsmitteln im allgemeinen schwerer löslich als die krystallwasserhaltige Form.

0.1501 g Sbst.: 0.3309 g CO_2, 0.0690 g H_2O.

$C_{24}H_{24}O_3N_3As$ (477). Ber. C 60.38, H 5.03.
Gef. » 60.12, » 5.14.

Triacetamino-triphenylarsin löst sich in Methylalkohol, Alkohol und Eisessig, nicht in Äther, Benzol, Wasser und wäßrigen Mineralsäuren. Durch Jod ließ es sich in wäßrig-essigsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Natriumacetat glatt zu Triacetamino-triphenylarsinoxyd, $[C_2H_3O.NH.C_6H_4]_3AsO$ oxydieren, wie folgende Titration zeigt:

0.1078 g Sbst.[2]): 9 ccm $^n/_{20}$-Jod.

$C_{24}H_{24}O_3N_3As$ (477)[5]). Ber. As 15.72. Gef. As 15.65.

2. Ungesättigter Charakter des *p*-Aminophenyl-arsenoxyds.

Eine hierher gehörige Reaktion ist schon erwähnt worden, nämlich die Aufnahme von 1 O unter Rückbildung von Arsanilsäure. Wichtiger ist ein anderer Vorgang, bei dem eine neue Arsen-Kohlenstoff-Bindung zustande kommt.

22 g *p*-Aminophenylarsenoxyd wurden mit 70 ccm Wasser und 80 ccm 10-*n*. Natronlauge gelöst, 29 g Chloressigsäure zugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Nun wurde mit Salzsäure eben sauer, darauf mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht und wäßrige Calciumchloridlösung zugesetzt, solange noch ein Niederschlag entstand. Das Calciumsalz wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 27.1 g. Es enthielt 11.03 % Ca. Zur Verarbeitung auf freie Säure wurden 10 g mit 200 ccm Wasser und 3.5 g krystallisierter Oxalsäure (berechnete Menge) umgekocht; das Filtrat vom Calciumoxalat engte man zur Krystallisation ein und erhielt 6.2 g Säure. Diese wurde aus verdünntem Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; Krystallpulver, bei langsamer Krystallisation kleine Täfelchen, die scharf bei 162° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkalien, wäßrigen Mineralsäuren, Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol, Eisessig, nicht löslich in Aceton, Äther, Benzol. Zeigt noch die Reaktionen der primären Amidogruppe.

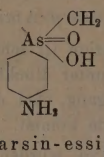
[1]) Das von Michaelis (Ann. d. Chem. **321**, 184 [1902]) aus seinem Triaminotriphenylarsin erhaltene Triacetprodukt schmolz bei 233°; vergl. oben.

[2]) Der Versuch war mit wasserfreier Substanz angestellt wurden; vgl. im übrigen die Titration des *p*-Aminophenylarsenoxyds.

Diese Substanz enthält nun wieder das Arsen im fünfwertigen Zustande, denn sie macht aus Jodwasserstoff Jod frei. Sie ist eine Arsinsäure, aber keine primäre: versetzt man nämlich ihre schwach salzsaure Lösung mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung, so fällt zwar Tribromanilin aus, wie bei der Arsanilsäure[1]), im Filtrat ist aber keine Arsensäure, sondern eine primäre Arsinsäure, denn Magnesiamischung gibt erst beim Kochen einen Niederschlag. Danach muß in der neuen Substanz eine sekundäre Arsinsäure vorliegen, $R_1R_2AsO(OH)$, die mit Bromwasser folgendermaßen reagiert hat:

$$NH_2.C_6H_4\!>\!AsO(OH) + 3Br_2 + H_2O = NH_2.C_6H_2Br_3 + R.AsO(OH)_2 + 3HBr.$$

Diese Überlegung führte für das Produkt der Einwirkung von Chloressigsäure auf *p*-Aminophenylarsenoxyd zur Konstitutionsformel



einer *p*-Aminophenylarsin-essigsäure. Die Analyse bestätigte diesen Befund.

0.1256 g Sbst.: 0.1693 g CO_2, 0.0484 g H_2O. — 0.1070 g Sbst.: 0.1439 g CO_2, 0.0393 g H_2O. — 0.1025 g Sbst.: 5.0 ccm N (18°, 716.5 mm). — 0.1441 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 720 mm). — 0.2504 g Sbst.: 0.1486 g $Mg_2As_2O_7$. — 0.2419 g Sbst.: 0.1436 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_{10}O_4NAs$ (259).

Ber. C 37.07, H 3.86, N 5.41, As 28.96.
Gef. » 36.76, 36.68, » 4.31, 4.11, » 5.40, 5.59, » 28.65, 28.66.

Genau wie oben die Chloressigsäure, reagieren die Halogenalkyle, nur ist die Isolierung der Produkte schwieriger; das Aminophenylarsenoxyd wird sich wahrscheinlich durch andere Organoarsenoxyde ersetzen lassen. Damit erscheint die Möglichkeit der Synthese zahlreicher neuer sekundärer (und vielleicht auch tertiärer) Arsinverbindungen gegeben; Versuche darüber sind im Gange. Ohne auf die Theorie des Vorganges hier näher einzugehen, bemerken wir noch, daß derselbe in eine Kategorie gehört mit der Bildung von Sulfosäuren aus Alkalisulfit und Halogenalkyl,

[1]) A. Bertheim, diese Berichte **43**, 530 [1910].

insbesondere aber mit der von G. Meyer[1]) gefundenen Darstellung der primären Arsinsäuren aus Natriumarsenit und Halogenalkyl: er stellt sich als eine erhebliche Erweiterung dieser Meyerschen Reaktion dar.

[1]) Diese Berichte **16**, 1440 [1883]; vgl. auch Dehn und Mc Grath, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 347—361 [1906].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.